



②① Aktenzeichen: 195 34 557.6
②② Anmeldetag: 18. 9. 95
④③ Offenlegungstag: 20. 3. 97

DE 195 34 557 A 1

⑦① Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦④ Vertreter:
PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

⑦② Erfinder:
Hoefer, Ulrich, Dipl.-Phys., 79252 Stegen, DE;
Steiner, Klaus, Dr.-Ing., 79194 Gundelfingen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 39 08 934 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes in Gasen

DE 195 34 557 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft die Bestimmung des CO₂-Gehaltes in Gasen mit mindestens einem Metalloxidgassensor.

Metalloxidgassensoren sind Mischgassensoren, die Gasreaktionen zeigen, die durch spezifische Oberflächen-, Temperatur-, Volumen- und Geometrievariationen hervorgerufen werden. Die mit bekannten Dünnschichttechnologien herstellbaren Metalloxidgassensoren weisen eine hohe thermodynamische Stabilität ihrer aktiven Schichten auch bei sehr hohen Temperaturen auf. Das häufig verwendete SnO₂ weist zusätzlich eine hohe Stabilität gegenüber Feuchtigkeit auf und ist gegenüber einer großen Zahl von Laugen und Säuren resistent. All diese Faktoren führen dazu, daß Metalloxidgassensoren in vielen Bereichen anwendbar sind und bevorzugt für kontinuierliche Messungen beispielsweise bei Arbeitsplatz- und Haushaltsgeräteüberwachungen sowie in der Umweltanalytik eingesetzt werden können. Durch entsprechend ausgebildete Sensorschaltungen und die Verwendung von Sensorarrays, die mit intelligenten Signalauswertungseinheiten kombiniert werden können, sollen weitere Einsatzmöglichkeiten erschlossen werden und die Sensitivität, Selektivität und eine Driftunterdrückung erreicht werden. Mit den bisher bekannten Gassensoren, die auf Metalloxidbasis hergestellt werden, können Gaskomponenten, wie CO_x, NO_x, CH₄, C₂H₅OH, H₂ und NH₃ ohne weiteres analysiert werden. Die Detektion von CO₂ bereitet jedoch größere Schwierigkeiten, obwohl sie in der Umweltanalytik von besonders großem Interesse ist. Die Bestimmung des CO₂-Gehaltes ist dabei insbesondere aufgrund der hohen entsprechenden CO₂-Emissionen, die zum sogenannten Treibhauseffekt führen, wichtig und es besteht daher ein relativ hoher Bedarf an entsprechend kostengünstig herstellbaren Sensoren. Dabei weisen Metalloxidgassensoren gegenüber anderen auf anderen Meßprinzipien basierenden Sensoren entscheidende Vorteile auf, da sie gezielt durch eine Veränderung der Kontaktgeometrie, eine entsprechende Auswahl der Dotierstoffe und der Katalysatoren auf die zu bestimmende Gaskomponente ausgebildet werden können.

Bisher wurde zur Erhöhung der Meßempfindlichkeit gegenüber CO₂ die eingesetzten Katalysatoren und die Materialien der Gassensoren variiert. Entsprechende Vorschläge wurden dabei von Hofer, U., Kühner, G., Schweizer, W., Sulz, G. und Steiner, K., "CO and CO₂ Thin film SnO₂ Gas Sensors on Si Substrates", Sensors & Actuators B22 (1994), S. 115—119, Hanada, M., Koda, H., Onaga K., Onouchi, T., "Development of CO₂ Sensor Using Lanthanum Doped Tin-Dioxide Semiconductor Gas Sensor", Kongressband Sensor 95, 7. Intern. Fachmesse mit Kongreß für Sensoren, Meßaufnehmer & Systeme, Nürnberg 9. bis 11. Mai 1995, S. 445—450, und Haeusler, A., und Meyer, J.-U., "Dickschicht-CO₂-Sensor basierend auf Leitfähigkeitsänderungen eines speziellen Metalloxidgemisches", Kongressband Sensor 95, 7. Intern. Fachmesse mit Kongreß für Sensoren, Meßaufnehmer & Systeme, Nürnberg, 9. bis 11. Mai 1995, S. 427—432, unterbreitet.

Mit den bisher vorgeschlagenen Wegen ist es auch bei der Auswahl günstigster Katalysatoren nicht möglich, die Meßempfindlichkeit so zu erhöhen, daß der CO₂-Anteil mit Metalloxidgassensoren mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

st daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Mög-

lichkeiten zu schaffen, unter Verwendung von Metalloxidgassensoren den CO₂-Anteil in Gasen mit ausreichend hoher Meßgenauigkeit bestimmen zu können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die im Anspruch 1 für das Verfahren und im Anspruch 14 für die Vorrichtung genannten Merkmale gelöst. Vorteilhaft Ausgestaltungen und Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Lösung ergeben sich mit der Anwendung der in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

Bei den bekannten Metalloxidgassensoren wird die elektronische Leitfähigkeitsänderung, die durch den Einfluß verschiedener Gaskomponenten auftritt, ausgenutzt.

Dabei ist die sensitive Schicht als Widerstandselement ausgebildet, das bei Kontakt mit dem zu erfassenden Gas eine Veränderung des Leitwertes hervorruft. Dabei wird ein Ladungsträgeraustausch durch eine reversible Reaktion der zu messenden Gaskomponente mit der oberflächennahen Randschicht des Sensors hervorgerufen. Die aktive Schicht des Sensors kann je nachdem mit Ladungsträgern angereichert oder verarmt werden und so eine Veränderung der Leitfähigkeit auftreten, so daß der Nachweis verschiedener Gaskomponenten ermöglicht wird. Der Sensor kann durch den Einsatz verschiedener Katalysatoren, durch verschiedene Dotierungen, die Variationen der Arbeitstemperatur und Beeinflussung der Eigenschaften der Kontakte, des Sensoraufbaus, die verwendete Meßmethode sowie die Größe und Geometrie der sensorisch aktiven Fläche beeinflusst werden. Die bisher bekannten Metalloxidgassensoren weisen eine geringe Empfindlichkeit gegenüber CO₂ auf, die bisher vorgeschlagenen Verbesserungen sind dabei nicht ausreichend, um eine ausreichende Sensitivität zu erhalten. Die Signalmuster der bekannten Sensoren sind zu klein und für einen industriellen Einsatz nicht ausreichend.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und einer entsprechend ausgebildeten Vorrichtung können jedoch Signalmuster erhalten werden, die deutlich ausgeprägter sind und gegenüber den Querempfindlichkeitsreaktionen signifikant erfaßbar sind.

Dabei wird der zu analysierende Gasstrom erfindungsgemäß zumindest teilweise entfeuchtet und der entfeuchtete Teilgasstrom mit einem Metalloxidgassensor, bevorzugt einem SnO₂-Sensor, gemessen.

Hierfür kann es vorteilhaft sein, den Gasstrom in einen Meß- und einen Referenzzweig aufzuteilen und nur den Teilgasstrom, der durch den Meßzweig geführt wird, in bezug auf CO₂ auszuwerten, nachdem der entsprechende Teilgasstrom einer Entfeuchtung unterzogen worden ist.

Der durch den Referenzzweig geführte Teilgasstrom kann ohne Entfeuchtung ebenfalls an mindestens einem weiteren Sensor vorbeigeführt werden, um Querempfindlichkeiten zu kompensieren, da CO₂ nur im entfeuchteten Gasstrom mit ausreichender Signifikanz gemessen werden kann. Im Referenzzweig können ebenfalls Metalloxidgassensoren oder auch andere Sensoren, wie elektrochemische Zellen, GaAs-Gassensoren, Gas-FETs, Pellistoren, integrierte optische Sensoren, Schwingquarze und/oder Spektrometer verwendet werden.

Neben der parallelen Anordnung der beiden Meßzweige kann jedoch auch eine serielle Anordnung verwendet werden. Dabei wird mindestens eine andere Gaskomponente vor der Entfeuchtung mit einem geeigneten Sensor erfaßt und im Anschluß an eine geeignete

Entfeuchtungsvorrichtung ein Metalloxidgassensor angeordnet, mit dem der Anteil des CO_2 erfaßt werden kann.

Für die Entfeuchtung können mehrere geeignete Maßnahmen eingesetzt werden. So kann die Feuchtigkeit einmal durch eine Kühlung des Gasstromes erreicht werden. Weiter ist der Einsatz von Entfeuchtern möglich, die hygroskopisches Material aufweisen, das die Feuchtigkeit des Gasstromes in ausreichender Menge aufnehmen kann. Für die Entfeuchtung sind ebenfalls geeignete Membrane einsetzbar, die für Wasser und Wasserdampf undurchlässig sind.

Vorteilhaft ist es auch, daß im Anschluß an die Entfeuchtung die Restfeuchte des zu analysierenden Teilgasstromes mit einem Feuchtigkeitsmeßgerät überwacht wird und so Feuchtigkeitsschwankungen kompensiert werden können.

In ähnlicher Weise kann der Temperatureinfluß mit der Messung der Gastemperatur kompensiert werden.

Für den Ausgleich von auftretenden Temperaturschwankungen besteht jedoch auch die Möglichkeit, eine Heizung für den entsprechenden Gasstrom vorzusehen und die Meßtemperatur in einem bestimmten Bereich zu halten.

Wird der zu analysierende Gasstrom in zwei Teilgasströme über getrennte Leitungen geführt, ist es vorteilhaft, eine Regelung der entsprechenden Volumen- oder Massenströme durchzuführen.

Folgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben werden. Dabei zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung,

Fig. 2 ein Diagramm mit erfindungsgemäß erfaßten CO_2 -Anteilen bei verschiedenen Restfeuchteanteilen, und

Fig. 3 ein Diagramm mit zeitabhängig erfaßten CO_2 -Anteilen, die mit verschiedenen Sensoren bei 0% Feuchtigkeit gemessen wurden.

Bei der in Fig. 1 gezeigten erfindungsgemäß ausgebildeten Vorrichtung wird der zu analysierende Gasstrom durch zwei nebeneinander angeordnete Leitungen 3 und 4 geführt, wobei der durch die Leitung 3 geführte Teilgasstrom durch einen Entfeuchter 2 geführt wird, bevor er den Metalloxidgassensor 1, der bevorzugt ein SnO_2 -Sensor ist, erreicht.

In der parallel zur Leitung 3 angeordneten Leitung 4 ist ein weiterer Sensor 5 angeordnet, mit dem bevorzugt mindestens eine andere Gaskomponente erfaßt wird. In der Leitung 4 können in vorteilhafter Weise auch mehrere Sensoren 5 angeordnet sein, die mehrere Gaskomponenten erfassen können und auf anderen Meßprinzipien basieren können. Die so gemessenen Werte werden dazu ausgenutzt, auftretende Querempfindlichkeiten weitestgehend zu kompensieren.

Bei diesem Beispiel sind dem Entfeuchter 2 ein Temperatursensor 6 und ein Feuchtigkeitsmeßgerät 7 nachgeordnet. In beiden Fällen können die so gemessenen Werte für eine entsprechende Temperatur- bzw. Feuchtigkeitskompensation des mit dem Metalloxidgassensor 1 gemessenen Wertes verwendet werden. Bei dem gezeigten Beispiel wurde auf die Darstellung einer Beheizung verzichtet.

Neben der Möglichkeit der parallelen Anordnung der Leitungen 3 und 4 kann jedoch eine erfindungsgemäß ausgebildete Vorrichtung auch in der Weise Anwendung finden, daß der bzw. die Sensor(en) 5 vor dem Entfeuchter 2 in Strömungsrichtung des zu analysierenden Gases angeordnet ist und der CO_2 -Anteil mit dem

Metalloxidgassensor 1 im Anschluß an die Entfeuchtung gemessen wird.

Die in Fig. 2 gezeigten Meßwertverläufe zeigen die Reaktionen eines SnO_2 -Dünnschichtensors auf verschiedene Anteile von CO_2 , die bei verschiedenen Restfeuchteanteilen, die in % angegeben sind, ermittelt worden sind. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß bei 0% relativer Feuchte auch signifikante Meßwerte unterhalb des MAK-Wertes (5000 ppm) gemessen werden können.

Das in Fig. 3 gezeigte Diagramm gibt mit drei verschiedenen Sensoren gemessene CO_2 -Pulse von 5000 ppm in synthetischer Luft bei 0% Feuchte des zu analysierenden Gasstromes wieder. Dabei wurde als Sensor 1 ein Antimon dotierter und als Sensoren 2 und 3 Paladium dotierte SnO_2 -Sensoren verwendet.

Die in den Fig. 2 und 3 gezeigten Meßwertverläufe geben eindeutig wieder, daß mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise ausreichend große Signalhübe gemessen werden können, die eine hohe Aussagegenauigkeit bezüglich des CO_2 -Anteiles im zu analysierenden Gas sichern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung des CO_2 -Gehaltes in Gasen mit mindestens einem Metalloxidgassensor, bei dem mindestens ein Teil des zu analysierenden Gasstromes einer Entfeuchtung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu analysierende Gas auf einen Feuchtigkeitsanteil unterhalb 10% entfeuchtet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas auf einen Feuchtigkeitsanteil unterhalb 5% entfeuchtet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zu analysierende Gasstrom in Teilströme getrennt und ein Teilstrom nach der Entfeuchtung am Metalloxidgassensor vorbeigeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht entfeuchteter Teilstrom an mindestens einem weiteren Sensor zur Analyse vorbeigeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht entfeuchtete zu analysierende Gas an mindestens einem Sensor vorbeigeführt, anschließend entfeuchtet und dann am Metalloxidgassensor vorbeigeführt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht entfeuchtete Teilstrom mit mindestens einem auf einem anderen Meßprinzip basierenden Sensor, Querempfindlichkeiten zumindest reduzierend, analysiert wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasstrom durch Kühlung entfeuchtet wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuchte des Gases gemessen und bei der Bestimmung des CO_2 -Gehaltes berücksichtigt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Gases gemessen wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Feuch-

5
tigkeits- und Temperaturschwankungen kompensiert werden.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasstrom beheizt wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Massen- oder Volumenströme der Teilgasströme geregelt werden.

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung des zu analysierenden Gasstromes vor mindestens einem Metalloxidsensor (1) ein Entfeuchter (2) angeordnet ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Metalloxidsensor(en) (1) ein SnO₂-Sensor ist/sind.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der geteilte Gasstrom durch zwei voneinander getrennte Leitungen (3,) führbar ist, wobei in der Leitung (4) nicht entfeuchtetes Gas mittels mindestens einem weiteren Sensor (5) analysierbar ist.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem/den Sensor(en) (5) mindestens eine weitere Gaskomponente bestimmbar ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Sensor(en) (5) ein Infrarotsensor, ein optischer Sensor, eine elektrochemische Zelle, ein GaAs-Gassensor, ein Gas-FET, ein Pellistor, ein Schwingquarz und/oder ein Spektrometer ist/sind.

19. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Entfeuchter (2) hygroskopisches Material aufweist.

20. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Entfeuchter (2) ein Kühlsystem aufweist oder an einem solchen angeschlossen ist.

21. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Entfeuchter (23) eine für Wasser und Wasserdampf undurchlässige Membran aufweist.

22. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der/die Sensor(en) (5) vor dem Entfeuchter (2) in Strömungsrichtung des zu analysierenden Gases angeordnet ist/sind.

23. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß im Gasstrom mindestens ein Temperatursensor (6) angeordnet ist.

24. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß ein Feuchte-meßgerät (7) dem Entfeuchter (2) nachgeschaltet ist.

25. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Beheizung des Gasstromes vorhanden ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

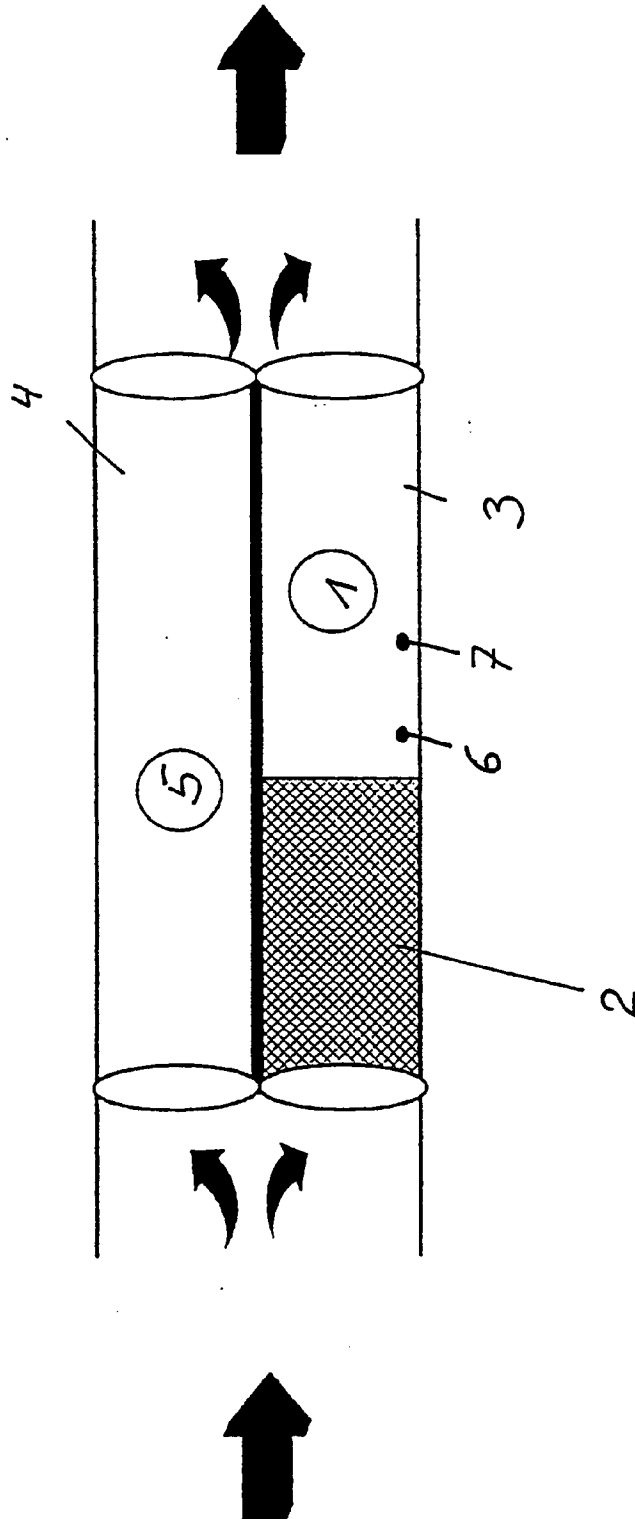
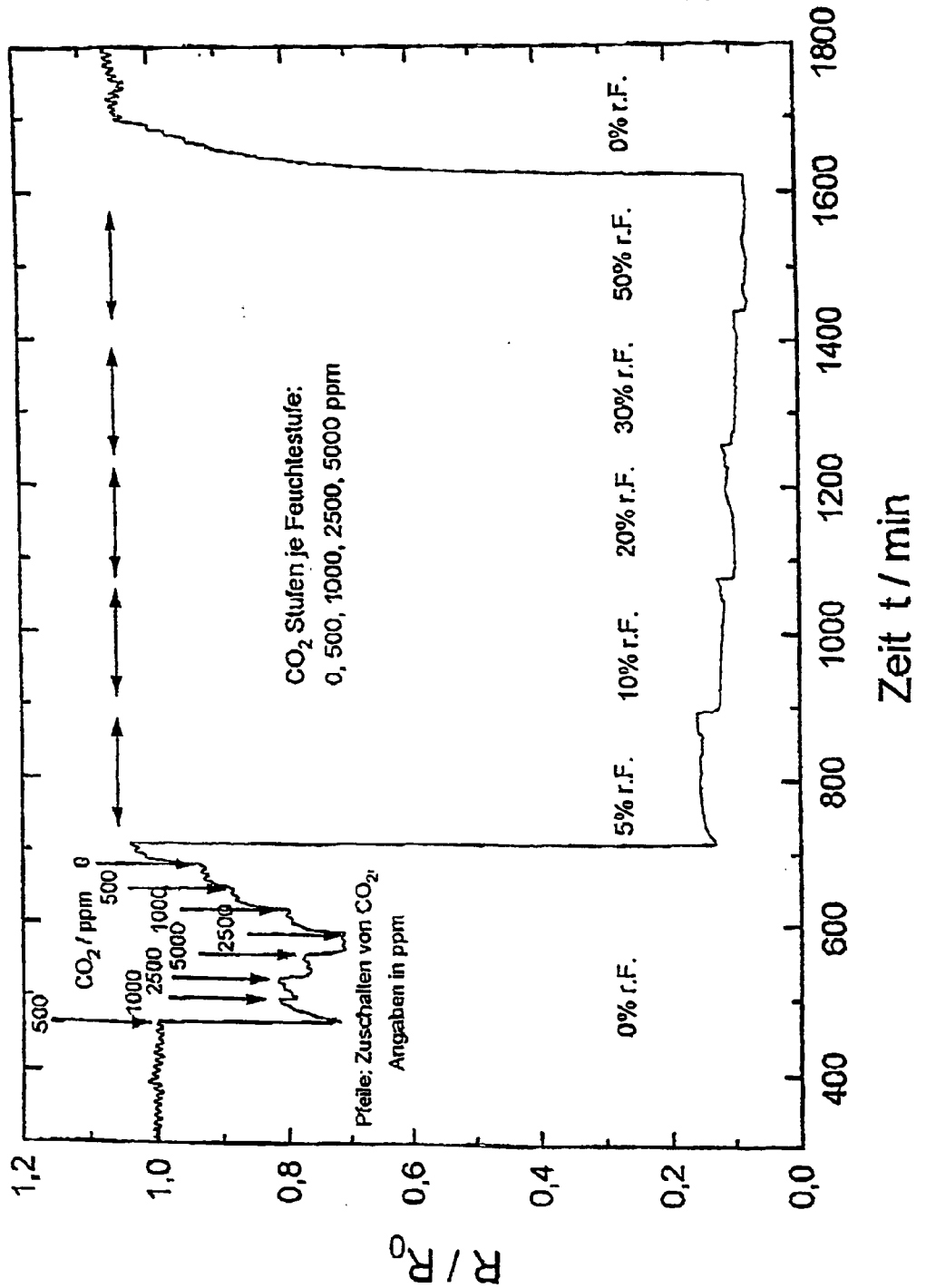


Fig. 1



↔ CO₂-Pulse: 5000 ppm in synthetischer Luft bei 0% Feuchte

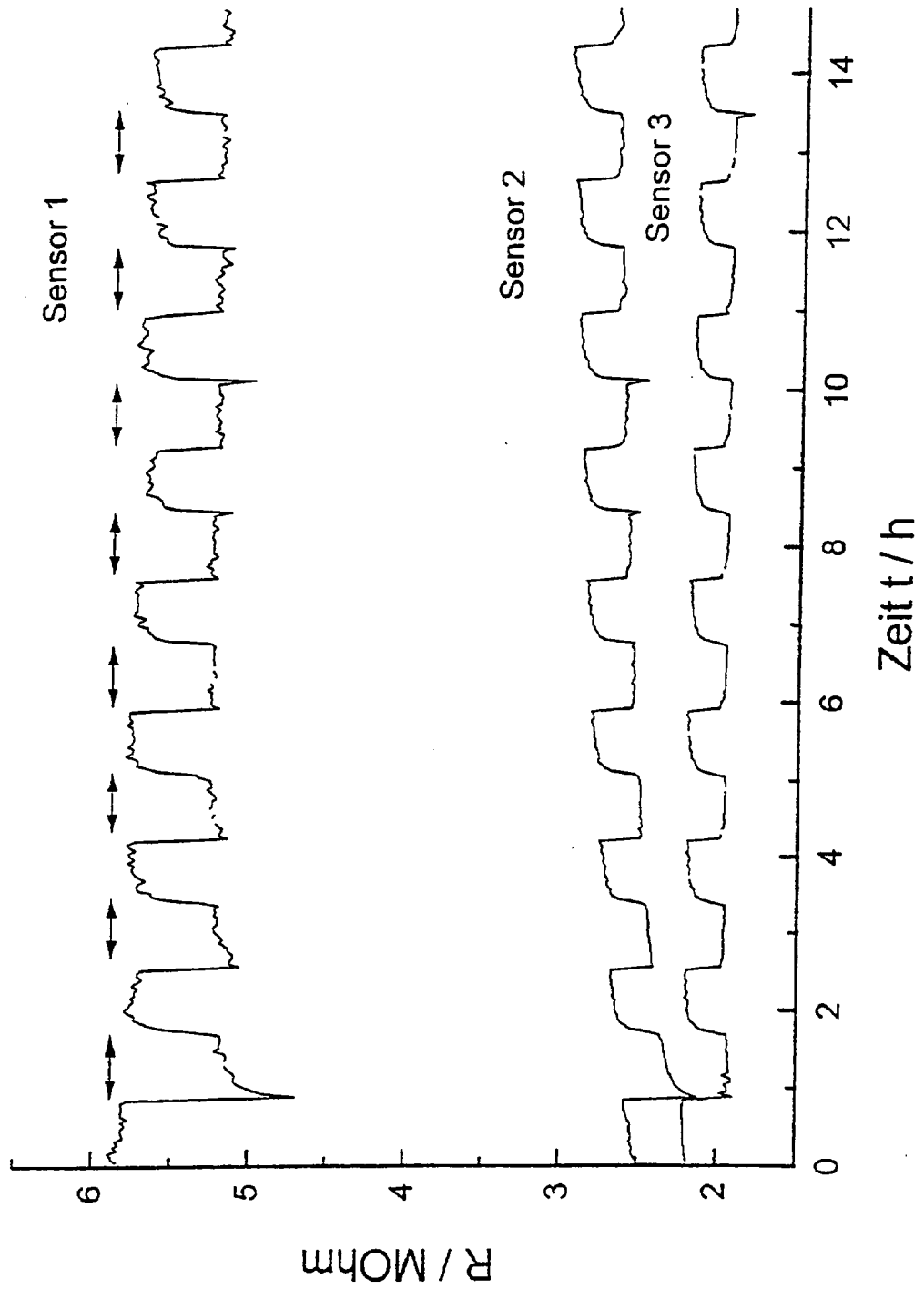


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.